

(8)

L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
AN 1985-172845 [29] WPINDEX
DNC C1985-075405

TI Primer compsn. useful in coating polyolefin polymer (s) - and contg. a
chlorinated carboxy gp.-contg. alpha-olefin.

DC A17 A82 G02

IN KISHIMURA, K; NAGANO, R

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 6

PI EP 148346 A 19850717 (198529) * EN 25

R: DE FR GB IT

JP 60099138 A 19850603 (198529)

<--

US 4755553 A 19880705 (198829)

JP 63036624 B 19880721 (198833)

EP 148346 B 19910724 (199130)

R: DE FR GB IT

DE 3484849 G 19910829 (199136)

ADT EP 148346 A EP 1984-113066 19841030; JP 60099138 A JP 1983-204888
19831102; US 4755553 A US 1986-922785 19861023

PRAI JP 1983-204888 19831102

REP A3...8829; DE 3338582; EP 9971; No-SR.Pub

IC C08F008-18; C08F255-02; C08J005-12; C08J007-04; C08L051-00; C09D003-73

AB EP 148346 A UPAB: 19930925

A primer compsn. comprising: 1-100 pts.wt. chlorinated carboxy gp.-contg.
alpha-olefin polymer (C); and 100 pts.wt. organic solvent, where: (1) (C)
is a post-chlorination prod. of a graft-modified propylene polymer (B)
contg. 10-35 wt.% Cl, (B) having an acid value 6-187 mg-KOH/g-polymer and
obtd. by grafting an unsatd. dicarboxylic acid anhydride to a propylene
polymer (A) having an intrinsic viscosity (at 135 deg.C in decalin) of
0.6-10, pref. 1-5, dl/g and comprising 70-100 mole % propylene and 0-30
mole % of an alpha-olefin other than propylene; and (2) the organic
solvent has a b.pt. of 60-200 deg.C.

USE/ADVANTAGE - The primer compsn. is useful in coating moulded
articles of polyolefin.

0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-G01D; A08-M01B; A10-E04; A12-B07; G02-A05

BEST AVAILABLE COPY

(8)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-99138

| | | | |
|------------------------|------|---------|-----------------------|
| ⑬ Int.Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑭ 公開 昭和60年(1985)6月3日 |
| C 08 J 7/04 | CES | 7446-4F | |
| C 09 D 3/733 | | 6516-4J | |
| // C 08 J 5/12 | CES | 7446-4F | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁) |

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤

⑯ 特 願 昭58-204888

⑰ 出 願 昭58(1983)11月2日

⑱ 発 明 者 岸 村 小 太 郎 大竹市御園1丁目3番8号

⑲ 発 明 者 長 野 理 一 郎 広島県佐伯郡廿日市町阿品台四丁目19番19号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤

2. 特許請求の範囲

プロピレン成分単位が70ないし100モル%、
プロピレン以外のα-オレフィン成分単位が0
ないし30モル%であって極限粘度[η]が0.6
ないし10 dl/gであるプロピレン系ポリマー(A)
に不飽和カルボン酸又はその無水物を、グラフト
反応物1g当りのカルボキシル基含有量(カル
ボン酸無水基一個はカルボキシル基二個と計
算する)が5ないし150mg当量の範囲で、グラ
フト共重合させた変性プロピレン系ポリマー(B)
を、更に塩素化することによって得られる塩素
含有量が10ないし35重量%の範囲の変性プロ
ピレン系ポリマー塩素化物(C)を接層成分と
するポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィン成形品の塗装用下塗

剤に関する。更に詳しくは、プロピレン系ポリマ
ーに不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト
共重合させたグラフト化プロピレン系ポリマー
(変性プロピレン系ポリマーともいう)を塩素化
することにより得られるグラフト化プロピレン系
ポリマーの塩素化物を接層成分とする接層性、耐
溶剤性、耐水性、耐ガンリン性に優れたポリオレ
フィン用成形品の塗装用下塗剤に関するものであ
る。

ポリプロピレン等のポリオレフィン成形品の表
面に塗料や他の樹脂層等を形成して、その付加価
値を高めることが行われているが、ポリオレフィ
ンからなる成形品は極性が小さく一般塗料との付
着性が悪いので、予めクロム酸処理、火炎処理、
溶剤処理などによってポリオレフィン成形品の表
面の塗料に対する付着性を改良することが知られ
ている。

しかしこれらの方法では複雑な処理を要したり、
腐蝕性の薬品を使用するので危険を伴い、また安
定した付着性を付与するためには厳しい工程管理

特開昭60-99138(2)

を必要とするというような欠点を有していた。

これらの欠点を改良する有効な手段の1つとして成形品表面を下塗剤で処理する方法があり、数種の下塗剤が提案されている。代表的な下塗剤として塩素化ポリプロピレンを接層成分としてこれを有機溶剤に溶解してなる下塗剤が挙げられるが、これは塩素化ポリプロピレンと塗料との付着性が不十分であり実用性に欠ける。

そこでカルボキシル基を含むポリプロピレンの塩素化物を接層成分とした下塗剤の製法が提案されている(特公昭50-10916号公報)が、この下塗剤によって得られる塗装被膜は耐水性・耐ガソリン性に欠けるため、これらの性能が要求される分野には使用することができない。また特公昭50-4231には、ポリプロピレン成形品に接着性を良好ならしめるため、特定のハロゲン化ポリプロピレンにカルボキシル基等を含有するモノマーをグラフトさせた重合物を適用することが提案されている。しかしこの方法による重合物にはゲルが含まれることが多く、塗装被膜の外観も悪く

なる欠点があるほか、前述の耐ガソリン性にも劣るものである。同様のことは特開昭58-118809に開示された方法によるプライマーにも言えることである。

本発明者らは上記の欠点のない下塗剤用接層成分を探索した結果、特定のプロピレン系ポリマーに、特定量の不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフトした変性プロピレン系ポリマーを更に塩素化することにより得られる変性プロピレン系ポリマー塩素化物を接層成分に使用した下塗剤が、ポリオレフィンおよび塗料との付着性に優れ、かつ耐水性および耐ガソリン性等に優れる塗装被膜を与えることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、プロピレン成分単位が70ないし100モル%、プロピレン以外の α -オレフィン成分単位が0ないし30モル%であって極限粘度(η)が0.6ないし1.0dl/gであるプロピレン系ポリマー(A)に不飽和カルボン酸又はその無水物を、グラフト変性物1g当りのカルボキシル基含有量(カルボン酸無水基一個はカルボキシ

ル基二個と計算する)が5ないし150 μ 当量の範囲で、グラフト共重合させた変性プロピレン系ポリマー(B)を、更に塩素化することによって得られる塩素含有量が10ないし35重量%の範囲の変性プロピレン系ポリマー塩素化物(C)を接層成分とするポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤を製旨とするものである。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明で用いるポリプロピレン系ポリマー(A)の組成は、プロピレン成分単位が70ないし100モル%、プロピレン以外の α -オレフィン成分単位が0ないし30モル%である。該ポリマー(A)には上記成分単位のほか、アクリル酸、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、塩化ビニル等の共重合性モノマーを含んでいても構わない。ここでプロピレン以外の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げ

られる。これらの α -オレフィンの中では、エチレン、1-ブテンを用いたものが好ましい。これらのプロピレン以外の α -オレフィンは各単独でプロピレンと共にポリプロピレン系ポリマー(A)を構成していてもよいし、二種以上がプロピレンと共にポリプロピレン系ポリマー(A)の構成成分となっているものでも構わない。またポリプロピレン系ポリマー(A)は各構成成分単位のランダム共重合体、各種ブロック共重合体でもよい。ポリプロピレン系ポリマー(A)の好ましい例としては、アイソタクチック・ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体などを挙げることができる。

ポリプロピレン系ポリマー(A)のプロピレン成分単位は70ないし100モル%、好ましくは85ないし100モル%であり、プロピレン以外の α -オレフィン成分単位は0ないし30モル%、好ましくは0ないし15モル%であることが必要である。更に該ポリプロピレン系ポリマー(A)の極限粘度(η)は0.6ないし1.0dl/gであることが必要で

特開昭60-99138(3)

あり、好ましくは1ないし5 dl/gである。また該ポリプロピレン系ポリマー(A)の190℃における溶融粘度は好ましくは7,000cp.以上、更に好ましくは50,000cp.以上である。ポリプロピレン系ポリマー(A)の成分組成が上記必須範囲を外れるものおよび極限粘度(η)が0.6未満のものを用いて本発明と同様の変性を行い、得られた変性物を下塗剤として用いても塗装被膜の耐水性や耐ガソリン性が劣るようになる。また、極限粘度(η)が1.0を超えるものを用いて得られた変性物は適量の溶剤に溶かしても粘度が高過ぎて塗布しにくいばかりか、形成される被膜の接着性にも劣るようになる。

前記ポリプロピレン系ポリマー(A)にグラフトする不飽和カルボン酸およびその無水物(以下これらを「モノマー」ともいう)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、テトラヒ

ドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸無水物などがあげられ、これらの2成分以上の混合成分であっても差し支えない。これらの不飽和カルボン酸あるいはその酸無水物のうちでは、マレイン酸、無水マレイン酸、ナジック酸または無水ナジック酸を使用することが好ましい。

プロピレン系ポリマー(A)に対するモノマーのグラフト量は変性により得られるグラフト変性物(B)1g当りのカルボキシル基含有量が5ないし150mmol当量、好ましくは10ないし100mmol当量である。グラフト量が5mmol当量/g変性物未満では塗料等との付着性が不十分であり、また150mmol当量を超えるとグラフト変性プロピレン系ポリマー(B)の(η)、ひいては塩素化合物の(η)が小さ

くなり凝集力が低下するため、塗装被膜の耐水性、耐ガソリン性が悪くなる。なお不飽和カルボン酸無水物による変性においては、カルボン酸無水基一個はカルボキシル基二個と計算する。

プロピレン系ポリマー(A)に前記モノマーをグラフト共重合する方法としては種々公知の方法、例えばプロピレン系ポリマー(A)を有機溶媒に溶解し、前記モノマーおよびラジカル発生剤を添加して加熱攪拌することによりグラフト共重合する方法、あるいは各成分を押出機に供給してグラフト共重合する方法等が挙げられる。

グラフト反応に用いられるラジカル発生剤は、プロピレン系ポリマー(A)と前記モノマーとの反応を促進するものであればいずれでもよいが、とくに有機ペルオキシド、有機ペルエステルが好ましい。具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3、1,4-ビス(tert-ブチルペル

オキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクトエート、tert-ブチルペルビバレート、クミルペルビバレートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテートがあり、その他アゾ化合物、例えばアゾビスイソブチルニトリル、ジメチルアゾイソブチレートがある。これらのうちではジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。

これらの変性方法のうちでは、有機溶媒を用い

特開昭60-99138(4)

る方法が好んで用いられる。有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素などを挙げることができるが、とくに芳香族系炭化水素を用いるのが好ましい。また加熱温度は通常100ないし160℃であり、反応時間は通常2ないし10時間である。モノマーのグラフト量は主にモノマーの供給量によってコントロールすることができる。またモノマーのグラフト量は、ポリマー中の炭素含量の定量によって測定することができる。

前記の方法で得られたグラフト変性プロピレン系ポリマー(B)の塩素化は、溶媒中へ完全溶解させた均一溶媒系で実施することができる。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油のような脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、ト

ルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、シメン、ジイソプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、オージクロロベンゼン、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ブromoホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素などを例示することができる。これらの中ではとくにハロゲン化炭化水素が好適である。

以上のような溶媒に溶かしたグラフト変性プロピレン系ポリマー(B)の均一溶液を良く攪拌しながら、所定の塩素含量に達するまで塩素ガスを加えて反応を行なう。塩素化反応を実施する際、反応を効率的に進行させる目的でラジカル発生剤を使用したり紫外線や可視光線を照射することでもできる。ラジカル発生剤としては、プロピレン系ポリマーをグラフト変性する際に例示したラジカル発生剤を使用することができる。しかし、ラジカル発生剤の添加や紫外線・可視光線の照射を行わ

ずに塩素化合物を得る方法も採用できる。塩素化反応の温度は通常約50ないし120℃であり、反応時間は約0.5ないし5時間である。

塩素化合物の塩素含量は10~35重量%好ましくは20~30重量%である。塩素含量が10重量%未満では変性プロピレン系ポリマー塩素化合物の溶剤に対する溶解性が不十分であり、均一な下塗剤が得られず下塗剤の被膜も不均一となる。

また塩素含量が35重量%を超える塩素化合物を下塗剤に使用した場合には、塗料等の上塗剤を施した後の被膜の耐ガンリン性が低下する。さらに、塩素化合物の塩素含量が高過ぎると、ポリオレフィン成形品に対する接着性が低下するという欠点も有する。塩素化合物(C)中の塩素含量は例えば塩素化合物(C)約10%を酸素フラスコ中で完全に燃焼させ、塩素部分を塩化水素として水中に吸収させる。次いで、この塩化水素水溶液にAgNO₃を加え、塩化銀の沈殿を回収し、塩化銀の蛍光X線スペクトルより該塩素化合物の塩素含有率(重量%)を求めることができる。

本発明のポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤には該グラフト変性プロピレン系ポリマーの塩素化合物(C)の他に、必要に応じて各種樹脂、可塑剤、安定剤、顔料、粘度調節剤、チクソ性改良剤、タレ防止剤などの添加剤等を配合することが可能である。これらの添加剤の配合割合は適宜である。本発明のポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤を溶液型とするために使用される溶剤として具体的には、例えばトルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキセンなどの脂環式炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル類、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロルエチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、エチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミドなどを例示することができる。

特開昭60-99138(5)

本発明の下塗剤によって表面を処理したポリオレフィン成形品は、静電塗装、吹付塗装、はけ塗りなどの方法で、塗料が塗布される。これらの塗料は下塗りした後、上塗りする方法で塗布してもよい。使用される塗料には特に限定されないが、とくに塗料付着性の高い塗膜を必要とする場合には、溶剤型熱可塑性アクリル樹脂塗料、溶剤型熱硬化性アクリル樹脂塗料、アクリル変性アルキッド樹脂、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン塗料を用いることが好ましい。

これらの塗料が塗布されたポリオレフィン成形品は、ニクロム線、赤外線、高周波加熱などの通常の方法で、塗膜を硬化させるが、硬化条件はポリオレフィン成形品の材質、形状、塗料の性状などによって決められる。

本発明の下塗剤による処理が好適なポリオレフィン成形品としては例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ステレン、 α -メチルステレンなどの単独又は二種以上の共重合体、あるいはこれら

と重合可能な他のモノマーとの共重合体の成形品が挙げられる。これらのポリオレフィン成形品の中では、とくにポリプロピレン系成形品に本発明の下塗剤が好んで用いられる。これらの重合体には、成形前に、ポリオレフィン以外の重合体のほか通常用いられる種々の添加剤、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、滑剤、スリップ剤、核剤、難燃剤、油剤、顔料あるいは染料、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウオラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、ガラスフレーク、硫酸バリウム、クレー、カリオン、微粉末シリカ、マイカ、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無機あるいは有機の補強材、充填材を種々の方法でブレンドしておいてもよい。本発明の下塗剤が適用される成形品の成形方法は、一般にポリオレフィン系樹脂の成形に用いられる押出成形、中空成形、射出成形、圧縮成形、回転成形など種々の方法が挙げられる。

また本発明の下塗剤はポリオレフィン成形物の塗装だけでなく、接着剤や各種ワニス類等に対する下塗剤およびアルミ等の金属蒸着用の下塗剤としても使用できる。

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。

実 施 例

(1) ポリプロピレン系ポリマーの無水マレイン酸変性

デカリン中135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.9 dl/gのポリプロピレンを用い、25 wt %のトルエン溶液として125℃、6時間でジクミルペルオキッドをラジカル発生剤として無水マレイン酸のグラフト反応を行った。反応混合物に大過剰のアセトンを加えてポリマーを析出・分別し、アセトンで繰返し洗浄した後真空乾燥することにより、無水マレイン酸含量3.0重量%（カルボキシル基含量2.8重量当量/g変性物）の無水マレイン酸グラフトポリプロピレン

を得た。

(2) 変性ポリプロピレン系ポリマーの塩素化

上記の方法により得た無水マレイン酸グラフトポリプロピレンをクロロベンゼン溶液中110℃で完全に溶解させ、同温度にて光を遮断してこれに塩素ガスを導入し、塩素含量が25重量%になるまで塩素化を行った。反応時間はおよそ2時間であった。反応混合物に大過剰のメタノールを加えてポリマーを析出・分別し、メタノールで繰返し洗浄した後、窒素気流中で真空乾燥することにより無水マレイン酸グラフトポリプロピレンの塩素化物を得た。

(3) 下塗剤の調製、性能等

こうして得られた塩素化物10gを100 mlのトルエンに溶解して調製した溶液25℃における均一性を目視判定することにより溶解性を調べた。結果を表1に示す。

次に、上記塩素化物のトルエン溶液を下塗剤に用いて以下の方法でポリプロピレンの塗装を行った。

特開昭60-99138(6)

ポリプロピレン(商品名 三井石油化学ポリプロ[®] SJ313)の射出成形板の表面を1,1,1-トリクロロエタン蒸気です30秒間洗浄・脱脂した後、これに塩素化物の50g/ℓトルエン溶液をスプレー塗布し、室温下で約5分間風乾し下塗被膜を形成する。次いでウレタン系塗料(日本ビークミカル社製 商品名 R-230ビューア-レッド)をスプレー塗布し、エア-オープン中80℃で30分間焼付乾燥した。得られた塗装物を室温で3日間放置後、下記の各付着性を試験した。結果を表2に示す。

〔初期付着性〕

荳蔻目試験(JIS K5400 6.15)により試験した。

〔耐水付着性〕

塗装物を40℃の温水に1000時間浸漬後、荳蔻目試験により試験した。

〔耐ガソリン付着性〕

塗装物を25℃のレギュラー・ガソリンに24時間浸漬後、荳蔻目試験により試験した。

結果を表1および表2に示す。但し、グラフトモノマー含量や塩素含量は実施例や他の比較例と同じ基準により算出した値を示した。

実施例2ないし7、比較例1ないし6

表1に記載のプロピレン系ポリマーを用い、実施例1と同様に無水マレイン酸変性および塩素化を行って表1に記載のグラフト変性ポリマー、塩素化物をそれぞれ得た。これらの溶解性を表1に、また塗膜の付着性を表2に示した。

比較例7

デカリン中135℃で測定した極限粘度〔 η 〕が1.9dl/gのプロピレンを実施例1と同様の方法で、塩素含量が25重量%になるまで塩素化を行って得た塩素化ポリプロピレンを用い、次いで実施例1と同様の方法により無水マレイン酸を2.3重量%グラフトしたところ、塩酸の発生が認められ反応液は茶色に着色し一部ゲル化した。

こうして得た無水マレイン酸グラフト塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を下塗剤に用いて実施例1の方法でポリプロピレンの塗装を行い、各試験を行った。

特開昭60-99138(7)

表 1.

| 実験例 | 原料プロピレン系ポリマー | | | | グラフト実性ポリマー | | | 塩素化物 | * 溶解性 |
|-------|-----------------|-------|----------------------|------------------------------------|------------|-----------------|----------------------|---------------|----------|
| | プロピレン含 (モル%) | コモノマー | [η] (dl/g) | $\eta_{190^\circ\text{C}}$ (cp) | グラフトモノマー | モノマー含量 (重量%) | カルボキシル基含量 (相当量/g) | 塩素含量 (重量%) | |
| 実施例 1 | 100 | — | 1.9 | 2×10^4 | 無水マレイン酸 | 3.0 | 28 | 25 | ◎ |
| 2 | 95 | エチレン | 2.8 | 1.1×10^4 | ・ | 3.4 | 31 | 18 | ◎ |
| 3 | 75 | 1-ブテン | 1.7 | 1.1×10^4 | ・ | 3.6 | 33 | 12 | ◎ |
| 4 | 100 | — | 1.9 | 2×10^4 | ・ | 1.5 | 14 | 25 | ◎ |
| 5 | ・ | — | ・ | ・ | ・ | 7.3 | 67 | 25 | ◎ |
| 6 | ・ | — | ・ | ・ | ・ | 3.0 | 28 | 15 | ○ |
| 7 | ・ | — | 3.5 | 2.8×10^4 | ・ | 2.0 | 18 | 25 | ◎ |
| 比較例 1 | 100 | — | 0.5 | 4×10^4 | ・ | 3.3 | 30 | 18 | ○ |
| 2 | 60 | エチレン | 2.0 | 1.4×10^4 | ・ | 3.2 | 29 | 13 | ◎ |
| 3 | 100 | — | 1.9 | 2×10^4 | ・ | 0.3 | 3 | 25 | ◎ |
| 4 | ・ | — | ・ | ・ | ・ | 18.0 | 165 | 28 | ◎ |
| 5 | ・ | — | ・ | ・ | ・ | 3.0 | 28 | 8 | × |
| 6 | ・ | — | ・ | ・ | ・ | ・ | ・ | 40 | ◎ |
| 7 | ・ | — | ・ | ・ | ・ | 2.3 | 21 | 25 | △ |

* 100 g/l トルエン溶液の25℃での状態

◎ = 均一・透明、○ = 均一・濁り有り

△ = 一部不溶物有り、× = 不溶解

表 2.

| 実験例 | 塗膜の付着性* | | |
|-------|---------|-------|----------|
| | 初期付着性 | 耐水付着性 | 耐ガソリン付着性 |
| 実施例 1 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 2 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 3 | ◎ | ◎ | ○ |
| 4 | ◎ | ○ | ○ |
| 5 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 6 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 7 | ◎ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | ○ | △ | × |
| 2 | ○ | △ | × |
| 3 | ○ | × | × |
| 4 | ○ | × | × |
| 6 | ○ | △ | × |
| 7 | ◎ | ○ | △ |

* 基準目試験

◎ = 100/100

○ = 99~90/100

△ = 89~50/100

× = 49~0/100

手 続 補 正 書 (自発)

昭和59年7月27日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示
昭和58年特許願第204888号
2. 発明の名称
ポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
(588) 三井石油化学工業株式会社
4. 代 理 人 〒100
東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号
三井石油化学工業株式会社内
(7049) 山 口 利 和
電話 (03)580-2019
5. 補正の対象
明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄



別 紙

2. 特許請求の範囲

プロピレン成分単位が70ないし100モル%、プロピレン以外の α -オレフィン成分単位が0ないし30モル%であつて極限粘度(η)が0.6ないし10dl/gであるプロピレン系ポリマー(A)に不飽和カルボン酸又はその無水物を、グラフト変性物1g当りのカルボキシル基含有量(カルボン酸無水基一個はカルボキシル基二個と計算する)が5ないし150mmol/gの範囲で、グラフト共重合させた変性プロピレン系ポリマー(B)を、更に塩素化することによつて得られる塩素含有量が10ないし55重量%の範囲の変性プロピレン系ポリマー塩素化物(C)を塗着成分とするポリオレフィン成形品の塗装用下塗剤。

特開昭60-99138(8)

6. 補正の内容

- (I) 特許請求の範囲の欄を別紙に記載のように補正する。
- (II) 発明の詳細な説明の欄を下記の如く補正する。
 - (1) 明細書5頁1行、同8頁16行、同8頁17行、同8頁19行、同17頁18行に「当量」とあるのをそれぞれ削除する。
 - (2) 明細書5頁20行に「オプテン」とあるのを、「オクテン」に補正する。
 - (3) 明細書12頁4行に「プロモベンゼン」とあるのを、「プロモベンゼン」に補正する。
 - (4) 明細書12頁6行に「プロモホルム」とあるのを、「プロモホルム」に補正する。
 - (5) 明細書16頁12行に「カリオン」とあるのを、「カオリン」に補正する。
 - (6) 明細書22頁表1の「グラフト変性ポリマー」の「カルボキシル基含量」の欄の単位として、「(mg当量/g)」とあるのを、「(mg/g)」に補正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.